

Journal of Materials Science and Engineering, Vol. 32, No. 4, PP. 186-190 (2000)

Nonlinear Optical Polyimide Film by Vapor Deposition Polymerization

真空蒸鍍聚合非線性光學聚亞醯胺薄膜

J.H. Jou, J.Y. Lu, Y.S. Huang, W.P. Chang and Z.Y. Huang*

周卓輝、陸建宇、黃彥士、張維萍、黃中堃*

本研究係利用即時極化蒸鍍製備客－主型二次非線性光學聚亞醯胺薄膜。此方法的特點為在蒸鍍聚合過程中，引進具有非線性效應之活化分子並同時極化，以形成非線性光學薄膜。此研究裡，做為基材之高分子，為半撓曲、高透光性之6FDA-ODA (6F-dianhydride-4, 4'-oxydianiline)；做為非線性光學活化之分子，為DR1(Disperse Red 1)。薄膜之非線性光學效應探討乃利用倍頻量測。實驗結果顯示，當活化分子摻入在薄膜中之體積分率增加時，非線性光學係數隨上升，當體積分率為36%時，具有最大之非線性光學效應及良好之倍頻安定性；當活化分子摻入量再增加時，前述效應驟降。此外，薄膜經硬化製程後，可增加其倍頻時效安全性。

關鍵詞：即時極化、蒸鍍聚合、半撓曲型聚亞醯胺、客－主型非線性光學高分子薄膜。

A real-time poling method for preparing guest-host type second-order nonlinear optical (NLO) polymer thin film has been used in this study. The characteristic of the real-time poling method is that the NLO-active molecule is poled by an electrical field during its vapor deposition polymerization (VDP) process. The polymer, used as a matrix, was semi-flexible, highly transparent polyimide, 6FDA-ODA (6F-dianhydride - 4, 4'-oxydianiline). The NLO-active molecule studied was DR1(Disperse Red 1). Second harmonic generation (SHG) was measured to investigate the nonlinear optical property of the polymer thin film. The SHG coefficient increased with the increase of the volume fraction of DR1 in the polymer film and the SHG signal was maximum when the volume fraction of DR1 was 36%. The film prepared under such conditions exhibited optimal nonlinear stability. Curing the thin film at a moderately high temperature had greatly improved the film's integrity. The primary degradation behavior was identified to be hydrolysis of the thin film, which led to the reduction in the NLO intensity.

Keywords: Real-time poling, Vapor deposition polymerization, Semi-flexible polyimide, Guest-host type nonlinear optical polymer thin film.

(1999/11/17 Received, 2000/3/16 Revised, 2000/8/29 Accepted)

Department of Materials Science and Engineering, National Tsing-Hua University, Hsin-Chu, Taiwan 300, R.O.C.

*Institute of Electro-Optical Engineering, National Chiao-Tung University, Hsin-Chu, Taiwan 300, R.O.C.
(清華大學，材料科學與工程學系)

(* 交通大學，光電工程研究所)

1. 簡 介

由於雷射的發明，光電科技已有效應用在許多工業與產業的改革上。光纖通訊提高了通訊容量，光資料儲存系統增加了資料密度等。當研製以光波為載波之通信系統時，便需要具備優秀性能的非線性光學材料，以做為光電開關、調變器等元件之所需。

高分子非線性光學材料，具有響應時間短、介電常數較低、光學性質優良、加工性良好及可依功能需要設計等特性。因此，在電光元件之應用上，有極大之潛力⁽¹⁻³⁾。

傳統上，製備高分子薄膜的方法為使用溶劑法(solvent-dependent method)，如旋塗法(spin coating)。Wu等人⁽⁴⁾首先嘗試將非線性光學活化分子摻雜入聚醯胺酸溶液中，並在熱硬化之同時施以電場極化，製得具有非線性光學效應之薄膜。Dalton等人⁽⁵⁾、Yu等人⁽⁶⁾及Burland⁽⁷⁾等人，亦先後提出合成聚亞醯胺非線性光學材料之方法。

先前，我們實驗室曾應用蒸鍍法(vapor deposition polymerization; VDP)⁽⁸⁾，在非線性活化(nonlinear optical active)分子蒸鍍導入的同時，予以極化同時成膜，成功的研製出新式客—主型(guest-host type)二次非線性高分子薄膜⁽⁹⁾。而此次研究，我們選用透光性較佳的聚亞醯胺，做為基材材料，其為半撓曲型的6FDA-ODA (6F-dianhydride - 4, 4'-oxydianiline)；所採用的非線性光學活化分子，為DR1 (Disperse Red 1)；此次研究特別探討非線性活化分子之摻雜濃度改變時，其非線性光學效應之變化，以利找出製備非線性薄膜之最佳條件；此外，並研究高分子基材之硬化，對所製得薄膜非線性效應之影響。

2. 實 驗

2.1 材 料

此研究所聚合之高分子為6FDA-ODA (6F-dianhydride - 4, 4'-oxydianiline)；其乃使用二酸酐單體6FDA (6F-dianhydride)，CHRISKEV公司生產的藥品，純度99%；以

及二胺單體ODA (4, 4'-oxydianiline)，為東京化成株式會社生產之藥品，純度99.5%。非線性光學活化分子DR1 (Disperse Red 1)，為Aldrich公司生產之藥品。此三者之分子式，如圖1所示。

2.2 共蒸鍍聚合

圖2為本研究所使用真空蒸鍍聚合系統之示意圖，在真空度為 5×10^{-5} torr時，以Maxteck之TM200-R石英振盪膜厚計，分別記錄6FDA單體、ODA單體及DR1分子，於蒸鍍過程中，其沈積速率隨蒸鍍溫度變化之關係。鍍源之升溫速率為 $1.2^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

為比較不同體積分率下之非線性光學效應，在蒸鍍摻入DR1時，需適時改變DR1之克數，並選定DR1之蒸鍍溫度區間為 95°C 到 135°C ，使得當DR1之克數增加時，沈積在基材上之分子數量亦隨之增加。

2.3 電極之製作

以濺鍍法在康寧0211玻璃基板先鍍上厚度約 300\AA 之Ta (鉭)作為接著層，再鍍上 2500\AA 之金膜，並以光蝕刻法製作線寬為 100\mu m 之金電極對。金電極在室溫及大氣環境下，僅可承受 1000V 之電場強度，當電場強度增加時，則電極會產生破壞而使極化失敗，此種破壞可能因電極間之氣體分子受負極射出之電

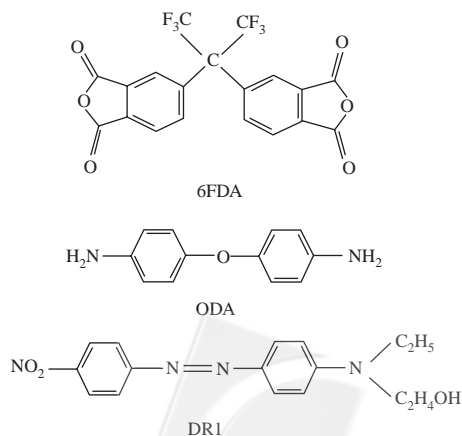


圖1 6FDA、ODA、DR1分子之化學結構示意圖

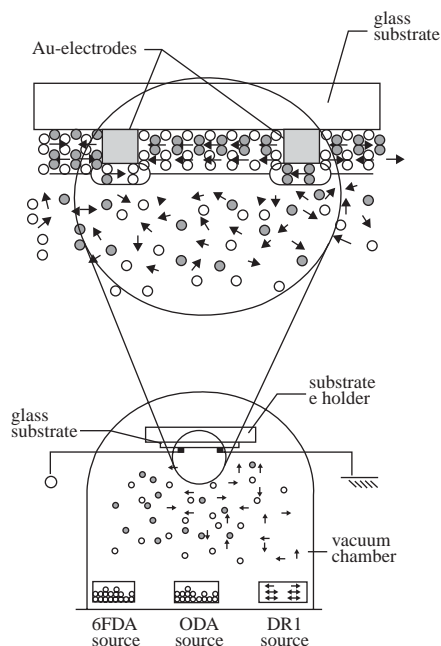


圖2 即時極化蒸鍍聚合法製備非線性光學高分子薄膜之設備示意圖

子離子化而使局部短路所造成，因此若真空度越高，則電極可承受之電場強度亦相對提高。在進行共蒸鍍聚合時，先將腔體之真空度主抽至 3.5×10^{-5} torr，此時金電極可在 140°C 之高溫下承受 1500V 之電場強度並持溫數小時而不至破壞⁽⁹⁾。

2.4 極化

在進行蒸鍍聚合之同時，於基板的電極上施加 1500 伏特之直流電壓，使在基板之表面上產生平行基板之極化電場，直到蒸鍍完成為止。

2.5 薄膜之硬化

極化後之聚醯胺酸薄膜，以加熱方式使其至少部分脫水硬化成聚亞醯胺。熱硬化時，亦需施加相同強度之極化電場，以避免硬化過程中，因溫度升高，導致非線性活化分子之有序排列下降。

2.6 非線性光學效應之觀察

非線性光學效應，係量測薄膜產生倍頻 (Second harmonic generation) 訊號之強度，並與一已知非線性效應之石英晶體 (0.5pm/V) 比較而求得⁽¹¹⁾。倍頻量測係以Nd-Yag雷射產生波長為 1064nm 之基頻光，以偏極化片調整雷射光之偏極化方向，使其與基材之極化方向相同，方可量測到倍頻光。

3. 結果與討論

3.1 共蒸鍍聚合

圖3所示為 0.3 克之6FDA單體及 0.1 克ODA單體，其沈積速率隨蒸鍍溫度變化的情形。結果顯示，6FDA單體在 70°C 時開始蒸出，於 110°C 時達到極大；而ODA單體在 62°C 時開始蒸出，於 95°C 時達到極大。在此選擇共蒸鍍條件為6FDA在 85°C 到 105°C ，ODA在 70°C 至 90°C ，此時，兩單體有極相近的沈積速率；由於共蒸鍍聚合時，6FDA之溫度區間比ODA高 15°C ，所以，在加熱時，6FDA需先加熱至 50°C ，之後再加熱ODA單體，以便進行聚合。

爲了定量量測DR1之濃度改變對薄膜之非線性光學效應所造成之影響，故蒸鍍多組薄膜，分別摻入不同克數之DR1。圖4所示，分別為 0.2 克、 0.4 克、 0.6 克及 0.8 克之DR1，其蒸發速率隨溫度變化之情形；由圖四可看出，當DR1之克數增加時，在相同溫度區間之沈積速率，也相對上升。因此，可由6FDA、ODA及DR1三種分子之沈積速率，分別計算其膜

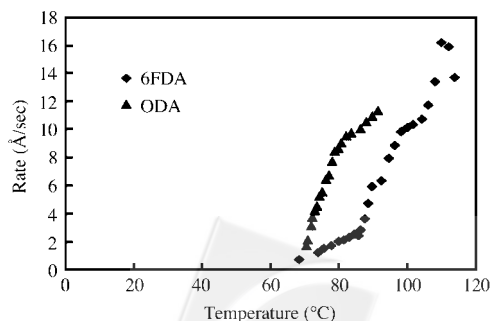


圖3 6FDA及ODA單體之沈積速率隨蒸鍍源溫度變化之情形

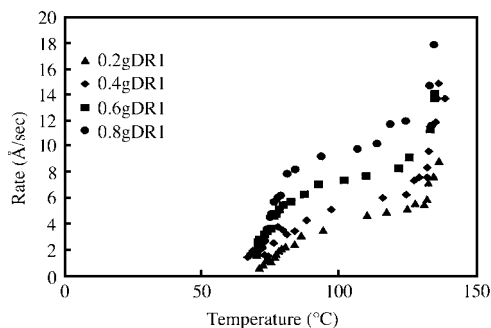


圖4 DR1分子在不同克數下之分子沈積速率

厚，即可求得非線性活化分子在分子膜中之體積分率。為方便計算，在每次蒸鍍過程中，6FDA與ODA之蒸鍍條件均固定不變，而僅改變DR1之克數，如此一來，在每次蒸鍍完成後，僅需量測DR1之膜厚，即可求得其在分子膜中所佔之體積分率。當置入DR1之克數分別為0.2g、0.4g、0.6g及0.8g時，其在分子膜中所佔之體積分率經計算後分別為21%、29%、36%及47%。

3.2 非線性光學效應之觀察

3.2.1 DR1之體積分率效應

圖5所示為當DR1分子之濃度增加時，其非線性強度之變化。由圖中可看出，當非線性活化分子之濃度上升時，其非線性強度相對增強，當DR1濃度達到36%時，非線性強度達到最大。若濃度繼續上升至47%，非線性強度開始明顯下降。100%濃度之DR1，則無法量出任何效應，可見DR1分子摻雜在分子基地中

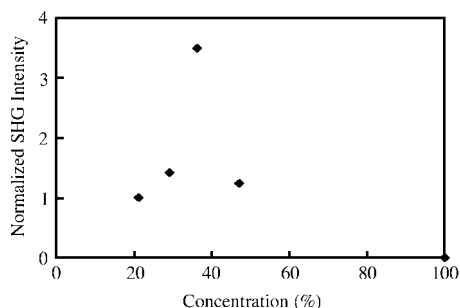


圖5 高分子膜在含不同DR1濃度下之倍頻強度

有其濃度限制。

圖6為薄膜之非線性強度隨時間衰減之關係圖，當DR1濃度在36%以下時，其高分子膜均有良好之倍頻安定性，在大氣下放置12小時後，非線性光學強度僅衰減至57%，但當DR1濃度增至47%時，其非線性光學強度，在經過1小時後，即衰減至原有強度之一半。

由此二圖可知，當DR1體積分率上升時，其非線性光學效應亦相對增強，當DR1分子之體積分率為36%時，其非線性強度達到最大且仍保有極佳之安定性；而當DR1濃度增至47%時，其非線性光學強度明顯下降，且倍頻時效安定性變差；推估其原因為製程條件之影響，由於三種分子在共蒸鍍聚合之過程中，其分子間之碰撞為機率發生。所以若DR1之克數增加，則6FDA與ODA間發生碰撞之機率必定相對減小。

3.2.2 硬化溫度之影響

圖7所示為薄膜在不同硬化溫度下，其非線性光學安定性之比較。三組薄膜之DR1體積分率均為29%，外加電壓為1000V。其中，未硬化之薄膜，在大氣下放置12小時後，其倍頻

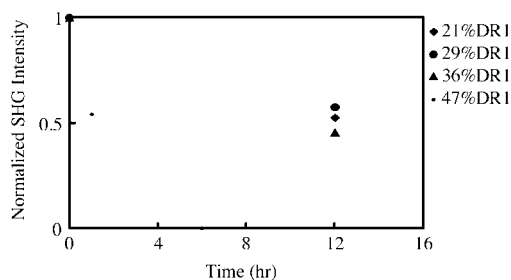


圖6 高分子膜在含不同DR1濃度下之倍頻安定性

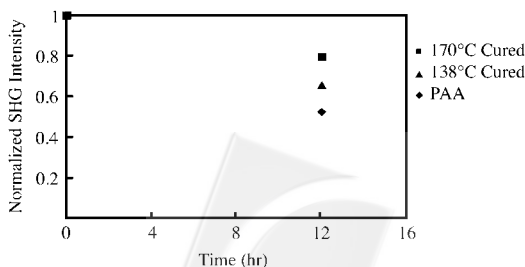


圖7 高分子膜在不同硬化溫度製程下之倍頻安定性

強度降至原有強度之42%。

若薄膜在真空腔體中加溫至138°C後持溫1小時做硬化處理，其非線性光學強度，在12小時後，僅衰減至61%；而加溫至170°C後持溫1小時做硬化處理，則衰減更少，其非線性光學強度仍有78%。可見當高分子薄膜之亞醯胺化程度上升時，有助於提昇薄膜之倍頻安定性。

4. 結 論

蒸鍍聚合時，6FDA與ODA之蒸鍍條件固定不變，僅改變DR1分子置放在載舟上之克數，即可製備出含不同濃度DR1之二次非線性光學高分子膜。

在相同極化電場強度下，高分子膜之非線性光學強度，隨DR1濃度增加而上升，在36%時達到最大，且仍保有極佳之安定性；但若濃度繼續上升至47%，則薄膜之非線性光學強度，與倍頻安定性，均嚴重下降。

以倍頻量測系統觀察高分子膜在硬化前後之倍頻安定性，結果顯示硬化溫度愈高，高分子膜之倍頻安定性亦相對提高，但因DR1本身耐熱性不足，故僅以較低的溫度做熱硬化處理，無法使薄膜產生完全亞醯胺化，尚需尋求其他更佳硬化製程，或耐熱性更佳之活化分子，以改善高分子膜之倍頻安定性。

誌 謝

本研究承國科會NSC87-2216-E007-003及NSC88-2216-E007-006計畫在經費上的支

持，特此誌謝。

同時，感謝交通大學光電工程研究所楊寶賡先生及施文慈小姐，在倍頻效應量測方面的指導與協助。

參考文獻

1. P.N. Prasad and D.J. Williams, Introduction to Nonlinear Optical Effect in Molecules and Polymers (Wiley, New York, 1991).
2. A.F. Gartio, J.W. Wu, G.F. Lipscomb and R. Lytel, in Advanced Organic Solid States Materials, Edited by L.Y. Chiang, P. Chiang, P. Chaikin, and D.O. Cowan, MRS Symposia Proceeding No. 173 (Materials Research Society, Pittsburgh, 1990) 467.
3. J.I. Thackara, D.M. Bloom and B.A. Auld, Appl. Phys. Lett. **59**, (1991) 1159.
4. J.W. Wu, J.F. Valley, S. Ermer, E.S. Binkley, J.T. Kenny, G.F. Lipscomb and R. Lytel, Appl. Phys. Lett., **58**, (1991) 225.
5. Z. Liang, L.R. Dalton, S.M. Garner, S. Kalluri, A. Chen and W.H. Steier, Chem. Mater. **7**, (1995) 941.
6. D. Yu and L. Yu, Macromolecules, **27**, (1994) 6718.
7. R.D. Miller, D.M. Burland, M. Jurich, V.Y. Lee, C. R. Moylan, J. I. Thackara, R.J. Teieg and W. Volksen, Macromolecules, **28**, (1995) 4970.
8. R. Salem, F.O. Sequeda, J. Duran, W. Y. Lee and R. M. Yang, J. Vac. Sci. Technol., **A4**, (1986) 369.
9. H.S. Wu, J.H. Jou, J.F. Chou, P.K. Yang and J. Y. Huang, Macromolecules, **30**, (1997) 4410.
10. H.S. Wu and J.H. Jou, Chinese Journal of Material Science, **28**, No. 3, (1996) 204.
11. 廖崇良，碩士論文，國立交通大學光電工程研究所，1994。

